



#3
1754

Docket No. GR 92 P 2233

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on the date indicated below.

By: Markus NOLFF Date: April 5, 2002

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Peter Buchner et al.
Applic. No. : 10/042,081
Filed : January 7, 2002
Title : Fuel Cell Installation with Integrated Gas Cleaning and Method
of Cleaning a Reformer Gas
Art Unit : 1754

CLAIM FOR PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks,
Washington, D.C. 20231

RECEIVED
APR 10 2002
TC 1700

Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 199, based upon the German Patent Application 199 30 872.1, filed July 5, 1999.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Markus NOLFF
For Applicants

MARKUS NOLFF
REG. NO. 37,006

Date: April 5, 2002

Lerner and Greenberg, P.A.
Post Office Box 2480
Hollywood, FL 33022-2480
Tel: (954) 925-1100
Fax: (954) 925-1101

/kf



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 30 872.1

Anmeldetag: 5. Juli 1999

Anmelder/Inhaber: Siemens AG, München/DE;
Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH,
Lohmar/DE.

Bezeichnung: Brennstoffzellenanlage mit integrierter Gasreinigung
und Verfahren zur Reinigung des Reformergases

IPC: H 01 M 8/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Januar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

RECEIVED
APR 10 2002
15 1700

Beschreibung

Brennstoffzellenanlage mit integrierter Gasreinigung und Verfahren zur Reinigung des Reformergases

5

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzellenanlage mit integrierter Gasreinigung und ein Verfahren zur Reinigung des Reformergases von Kohlenmonoxid.

- 10 Bei Brennstoffzellenanlagen mit Reformer, wie sie beispielsweise in der Elektrotraktion eingesetzt werden und bei stationären Brennstoffzellenanlagen, die beispielsweise mit Erdgas betrieben werden, ist im Brennstoff, also im Reformergas, immer ein hoher Anteil an CO-Gas aus der Reformierung enthalten.
- 15 Dieses CO-haltige Reformergas strömt die Anode der Brennstoffzelle an und führt dort, insbesondere bei Betriebstemperaturen unter 100°C zu einer Katalysatorvergiftung. Außerdem reichert sich das CO im Reformergas beim Durchgang durch den Brennstoffzellenstack an, weil das enthaltene Wasserstoffgas verbraucht wird und der Gehalt an CO, das nicht
- 20 verbraucht wird, relativ dazu, laufend ansteigt.

Um technisch interessante Stromdichten zu liefern, muß der Gehalt an Kohlenmonoxid im Reformergas gering gehalten werden.

25

- Es sind Verfahren zur Reformerprozeßgasreinigung bekannt, bei denen die Oxidation des Kohlenmonoxids im Reformer durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks durchgeführt wird. Zur Abgasreinigung (Emissionsschutz) einer Brennstoffzellenanlage
- 30 sind bislang keine Verfahren und/oder Vorrichtungen bekannt. An der Gasreinigung unter Einsatz von erhöhter Sauerstoffzufuhr ist nachteilig, daß bei mobilen Systemen, wie Brennstoffzellenanlagen zur Elektrotraktion entweder ein vergrößelter Tank mitgeführt oder eine erhöhte Kompressorleistung bereitgestellt werden muß.
- 35

Aufgabe der Erfindung ist daher, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem das Reformergas als Prozeß- und/oder als Abgas einer mobilen oder stationären Brennstoffzellenanlage ohne erhöhte Sauerstoffzufuhr von CO befreit wird.

Gegenstand der Erfindung ist eine Brennstoffzellenanlage mit Reformier und integrierter Gasreinigung. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Reinigung des Reformergases einer Brennstoffzellenanlage, bei dem das Reformergas durch zumindest eine Brennstoffzelle geführt wird, in der CO elektrochemisch zu CO₂ aufoxidiert wird.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Gasreinigung einer Brennstoffzelle, bei dem das Reformergas der Brennstoffzellenanlage durch einen Abgaskatalysator, wie er in einem Fahrzeug eingebaut ist, geleitet wird.

Nach einer Ausgestaltung der Brennstoffzellenanlage ist die Gasreinigung in einem Brennstoffzellenstack integriert, der zumindest eine Reinigungszelle, die zur Reinigung des Reformergases und eine Stromerzeugungszelle, die zur Stromerzeugung dient, umfaßt.

Nach einer Ausgestaltung der Brennstoffzellenanlage, ist als Gasreinigung dem Brennstoffzellenstack ein Abgaskatalysator, wie beispielsweise ein Autoabgaskatalysator vor- und/oder nachgeschaltet.

Nach einer Ausgestaltung der Erfindung wird das Reformergas soweit vom CO befreit, daß beim Einströmen des Reformergases auf die Anode einer Stromerzeugungszelle der Anteil an CO im Reformergas unter 100ppm, bevorzugt unter 70 ppm und besonders bevorzugt unter 50ppm liegt.

Nach einer Ausgestaltung der Anlage umfaßt sie zumindest eine Vorrichtung, mit der zumindest eine Zelle eines Brennstoff-

zellenstacks sowohl als Reinigungszelle als auch als Stromerzeugungszelle betreibbar ist. Diese Vorrichtung umfaßt beispielsweise einen Strom- und/oder Spannungsregler, mit dessen Hilfe die Spannung der Zelle so reguliert wird, daß sie einmal aus dem an der Anode einströmenden Reformergas hauptsächlich den Wasserstoff zu Protonen und das andere Mal hauptsächlich das CO zu CO₂ umsetzt. Dieser Strom- und Spannungsregler ist bevorzugt über ein Steuergerät an eine Gassonde angeschlossen, die den aktuellen CO-Partialdruck in der Reformergasleitung feststellt, so daß automatisch und/oder dynamisch je nach Bedarf eine oder mehrere Zellen eines Stacks als Reinigungszellen betrieben werden.

Nach einer Ausgestaltung des Verfahrens wird das Reformergas durch einen Abgaskatalysator, wie einen Autoabgaskatalysator geleitet. Zudem kann die Reinigung über eine oder mehrere Reinigungszellen mit der Reinigung über den Abgaskatalysator kombiniert werden.

Eine „Stromerzeugungszelle“ umfaßt zumindest eine Membran und/oder Matrix mit einem chemisch und/oder physikalisch gebundenen Elektrolyten, zwei Elektroden, die sich auf gegenüberliegenden Seiten der Membran und/oder Matrix befinden und die in der Regel einen festen Stromkollektor wie beispielsweise ein Kohlegewebe und darauf eine Katalysatorpaste, wie zum Beispiel eine Platin/Ruthenium-Legierung, umfassen. Angrenzend an jede Elektrode befindet sich eine Reaktionskammer, die durch jeweils eine Polplatte und/oder eine entsprechende Randkonstruktion gegen die Umgebung abgeschlossen ist, wobei Vorrichtungen vorgesehen sind, durch die Reformergas in die Reaktionskammer ein- und ausgebracht werden kann.

Eine „Reinigungszelle“ ist prinzipiell aufgebaut wie eine Stromerzeugungszelle, mit dem Unterschied, daß sie kurzgeschlossen ist, daß also die Anode ein positives Potential aufbaut, so daß dort auftreffendes CO zu CO₂ oxidiert wird.

Es ist durchaus möglich, daß eine Zelle einmal als Reinigungszelle und einmal als Stromerzeugungszelle dient. Andererseits ist es eine Ausgestaltung der Batterie, daß eine Zelle eines Stacks immer als Reinigungszelle dient. Eine als
5 Reinigungszelle festgelegte Brennstoffzelleneinheit kann beispielsweise eine andere Größe haben als die angrenzenden Stromerzeugungszellen und/oder sie kann eine andere Katalysatorbeschichtung der Anode, wie etwa eine Beschichtung mit Wolframkarbid und/oder eine mit Platin haben. Eine Reinigungszelle braucht keinen Reaktionsraum an der Kathode, insbesondere keine Katalysatorbelegung an der Kathode, dafür
10 kann der Reaktionsraum an der Anode vergrößert sein.

Nach einer Ausgestaltung der Batterie hat die Anode in einer
15 Reinigungszelle ein Potential von größer 0,4 V, bevorzugt von größer 0,45 V und besonders bevorzugt von größer 0,5 V. Die Umsetzung des Wasserstoffs, der im Reformergas enthalten ist und der in einer Stromerzeugungszelle an der Anode umgesetzt wird, ist bei diesen Potentialen gehemmt, wohingegen die Oxidation des CO zu CO₂ bei diesem Potential stattfindet.
20

Die Stromerzeugungs- und Reinigungszellen eines Stacks können in beliebiger Reihenfolge angeordnet sein. In der Regel wird es sinnvoll sein, die erste Zelle eines Stacks als Reinigungszelle aufzubauen. Zur Abgasreinigung wird die letzte
25 Zelle eines Stacks als Reinigungszelle aufgebaut sein.

Wegen der Anreicherung des Restgehaltes an CO kann auch eine in der Mitte des Stacks angeordnete Reinigungszelle vorteilhaft sein.
30

Die Anzahl und Verteilung der Reinigungs- und Stromerzeugungszellen ist beliebig. Bei einer Batterie mit mehreren Teilsystemen ist ein ganzer Stack aus Reinigungszellen
35 denkbar.

Nach einer Ausgestaltung des Verfahrens wird zum Start, bis zum Erreichen einer vorgegebenen Mindesttemperatur eine oder

mehrere Zellen eines Stacks als Reinigungszelle(n) kurzgeschlossen oder mit verminderter Spannung betrieben, bis eine Betriebstemperatur der Zelle von 100°C oder mehr erreicht ist, in der die Katalysatorvergiftung durch CO nur noch von untergeordneter Bedeutung ist. Dann wird der Kurzschluß aufgehoben oder die Spannung dieser Zelle an die anderen Stromerzeugungszellen angeglichen und die Zelle im weiteren Betrieb als Stromerzeugungszelle genutzt. Dies ist insbesondere bei Brennstoffzellen mit einer höheren Betriebstemperatur, wie der HTM(Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran)-Brennstoffzelle.

Als „Reformergas“ wird das Gas bezeichnet, das den Reformer verläßt, unabhängig davon, ob es Brennstoffzellenprozeß- oder Brennstoffzellenabgas ist. Das Reformergas kann entweder vor seinem Eintritt in den oder die Brennstoffzellenstack(s) und/oder nach seiner Umsetzung im Brennstoffzellenstack gereinigt werden. Es handelt sich beim Reformergas entsprechend sowohl um Gas, das dem Stack zugeführt wird als auch um das Brennstoffzellenabgas.

Als Brennstoffzellenanlage wird das gesamte Brennstoffzellensystem bezeichnet, das zumindest einen Stack mit zumindest einer Brennstoffzelleneinheit umfaßt, sowie die entsprechenden Prozeßgaszuführungs- und -ableitungskanäle, die Endplatten, das Kühlsystem mit Kühlmedium und die gesamte Brennstoffzellenstack-Peripherie (Reformer, Verdichter, Gebläse, Heizung zur Prozeßgasvorwärmung, etc.). Ein Prozeßgaskanal kann auch einen Be- und/oder Entlüftungskanal zur periodischen Reinigung des Stacks durch Zu- und Ablassen und/oder Beimischung von Gas umfassen.

Eine Brennstoffzelleneinheit umfaßt zumindest eine Membran und/oder Matrix mit einem chemisch und/oder physikalisch gebundenen Elektrolyten, zwei Elektroden, die sich auf gegenüberliegenden Seiten der Membran und/oder Matrix befinden, angrenzend an zumindest eine Elektrode eine Reaktionskammer,

die durch jeweils eine Polplatte und/oder eine entsprechende Randkonstruktion gegen die Umgebung abgeschlossen ist, wobei Vorrichtungen vorgesehen sind, durch die Prozeßgas in die Reaktionskammer ein- und ausgebracht werden kann.

5

Als Stack wird der Stapel aus zumindest einer Brennstoffzelleneinheit mit den dazugehörigen Leitungen und zumindest einem Teil des Kühlsystems bezeichnet.

10

Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich, den Anteil an belastendem Kohlenmonoxid im Reformergas einer Brennstoffzellenanlage ohne eine zusätzliche Sauerstoffzufuhr zu senken. Dazu wird entweder ein Abgaskatalysator, der beispielsweise
15 beheizbar sein kann, einem oder mehreren Brennstoffzellenstacks einer Brennstoffzellenanlage vor- und/oder nachgeschaltet und/oder zumindest eine Brennstoffzelle eines Brennstoffzellenstacks wird zumindest kurzzeitig als Reinigungszelle betrieben, wobei diese Zelle unter zumindest reduzierter
20 Spannung gefahren wird, so daß die Umsetzung von Wasserstoff gehemmt und die elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid gefördert wird.

Patentansprüche

1. Brennstoffzellenanlage mit Reformers, Brennstoffzellenstack und integrierter Gasreinigung.

5

2. Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 1, wobei der Brennstoffzellenstack zumindest eine Reinigungszelle, die zur Reinigung des Reformergases und eine Stromerzeugungszelle, die zur Stromerzeugung dient, umfaßt.

10

3. Brennstoffzellenanlage nach einem der Ansprüche 1 oder 2, die zumindest eine bifunktionelle Brennstoffzelleneinheit umfaßt, die in Abhängigkeit von der angelegten Spannung einmal eine Reinigungszelle und einmal eine Stromerzeugungszelle ist.

15

4. Brennstoffzellenbatterie nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der die Anode der Reinigungszelle ein Potential von größer 0,4 V hat.

20

5. Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 1, die einen Reformer, einen Brennstoffzellenstack und einen Abgaskatalysator umfaßt.

25

6. Verfahren zur Reinigung des Reformergases einer Brennstoffzellenanlage, bei dem das Reformergas durch zumindest eine Brennstoffzelle geführt wird, in der CO elektrochemisch zu CO₂ aufoxidiert wird.

30

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Reformergas soweit vom CO befreit wird, daß beim Einströmen des Reformergases auf die Anode einer Stromerzeugungszelle der Anteil an CO im Reformergas unter 100ppm liegt.

35

8. Verfahren zur Gasreinigung einer Brennstoffzellenanlage, bei dem das Reformergas der Brennstoffzellenanlage durch ei-

8

nen Abgaskatalysator, wie sie in Fahrzeugen üblicherweise eingebaut sind, geleitet wird.

9. Verfahren zur Gasreinigung einer Brennstoffzellenanlage
5 nach Anspruch 8, wobei der Katalysator geheizt wird.

Zusammenfassung

Brennstoffzellenanlage mit integrierter Gasreinigung und Verfahren zur Reinigung des Reformergases

5

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzellenanlage mit integrierter Gasreinigung und ein Verfahren zur Reinigung des Reformergases von Kohlenmonoxid. Es wird entweder ein Abgaskatalysator einem oder mehreren Brennstoffzellenstacks einer

10

Brennstoffzellenanlage vor- und/oder nachgeschaltet und/oder zumindest eine Brennstoffzelle eines Brennstoffzellenstacks wird zumindest kurzzeitig als Reinigungszelle betrieben, wobei diese Zelle unter zumindest reduzierter Spannung gefahren wird, so daß die Umsetzung von Wasserstoff gehemmt und die

15

elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid gefördert wird.